

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220410

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl. C08F 20/18
C08G 18/02
C08G 61/02
C08G 77/60
C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 2000-364352

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.2000

(72)Inventor : SAITOU TAKAO
MIYAZAKI CHUICHI

(30)Priority

Priority number : 11339589

Priority date : 30.11.1999

Priority country : JP

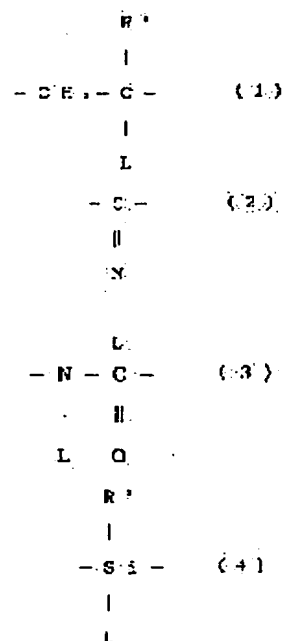
(54) POLYMER AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer useful for an organic luminescent element excellent in luminescent brightness, and further to provide the organic electroluminescent element.

SOLUTION: This polymer is characterized by a repeating unit represented by one of general formulas (1) to (4)

[R1 is a hydrogen atom or a methyl group; L is a luminophore residue; and R2 is a 1-20C alkyl group (substituted with a hydroxy group or a halogen group)], possessed thereby.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-220410
(P2001-220410A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18	
C 0 8 G 18/02		C 0 8 G 18/02	
61/02		61/02	
77/60		77/60	
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-364352 (P2000-364352)
(22) 出願日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)
(31) 優先権主張番号 特願平11-339589
(32) 優先日 平成11年11月30日 (1999. 11. 30)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(72) 発明者 斉藤 太香雄
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72) 発明者 宮崎 忠一
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

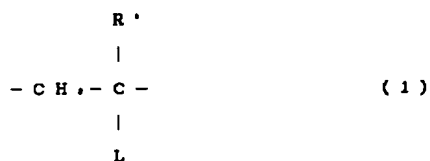
(54) 【発明の名称】 重合体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 発光輝度に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子に有用な重合体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) ~ (4) のいずれかで表される繰り返し単位を有することを特徴とする重合体を使用する。

【化1】



式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、Lは発光団残基を表す。

【化2】



式中、Lは発光団残基を表す。

【化3】



式中、Lは発光団残基を表す。

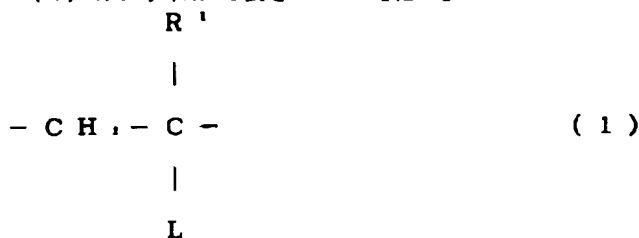
【化4】



式中、R²は水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基、Lは発光団残基を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)～(4)のいずれかで表さ



式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 L は発光団残基を表す。

【化2】



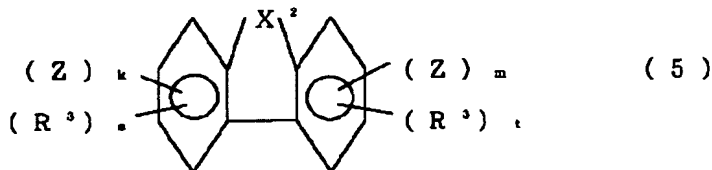
式中、 L は発光団残基を表す。

【化3】

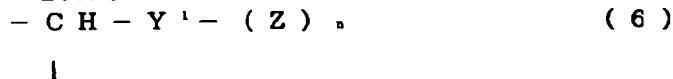


式中、 L は発光団残基を表す。

【化4】



式中、 k 、 m 、 s 及び t は0又は1を表す。 Z は、繰返し単位の主鎖若しくは側鎖に結合する2価の結合基を表し、 X^2 は、一般式(6)、(7)若しくは(8)で表される基、 $-O-$ 又は $-S-$ を表す。 R^3 は水素原子



【化7】

 R^3

【化8】

れる繰返し単位を有することを特徴とする重合体。

【化1】

式中、 R^2 は水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、 L は発光団残基を表す。

【請求項2】 繰返し単位の主鎖の立体規則性に基づき光学活性を有する請求項1記載の重合体。

【請求項3】 発光団残基 L が、炭化水素系縮合環化合物、炭化水素系環化合物及びヘテロ環化合物からなる群より選ばれる発光材料からなる請求項1又は2記載の重合体。

【請求項4】 発光団残基 L が一般式(5)で表される請求項1～3のいずれかに記載の重合体。

【化5】

又は水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基を表す。

【化6】



一般式(6)、(7)及び(8)において、 Y^1 は $-N$
 R^3- 、 $-O-$ 又は $-S-$ を表し、 n は0又は1を表す。 Z は、繰返し単位の主鎖若しくは側鎖に結合する2価の結合基を表す。 R^3 は水素原子又は水酸基若しく

はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基を表す。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の重合体を含有してなる有機エレクトロルミネッセンス形成用重合体材料。

【請求項6】 一对の電極間と一層又は複数層の有機化合物薄膜からなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1～4のいずれかに記載の重合体を含有する素子。

【請求項7】 請求項6記載の素子を含む表示装置。

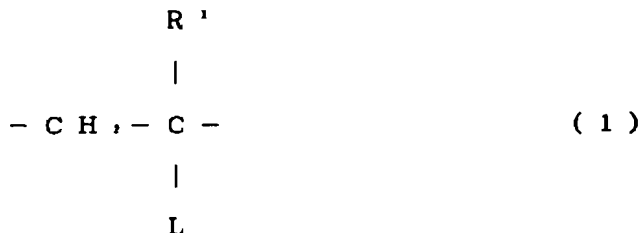
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面光源や表示装置に使用される有機エレクトロルミネッセンス（以下、ELと略する。）素子に有用な重合体及びこれを含有する素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】多種の色発現の可能性を有する有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率が低いことに加え、低分子色素膜の物理的強度及び電極材料との密着性が低く、信頼性に乏しく実用に至っていない。これらの欠点を解消する手段として、例えば、完全に共役した重合体として、ポリ（p-フェニレン）及びポリ（p-フェニレン-ビニレン）のような（共）重合体 [Adv. Matter. 4 (19



式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、Lは発光団残基を表す。

【0006】

【化10】



式中、Lは発光団残基を表す。

【0007】

【化11】



式中、Lは発光団残基を表す。

【0008】

【化12】

92) No. 1; J. Chem. Soc. Commun. (1992) 32～34頁; Polymer (1990) 31巻1137頁; Physical Review B, 42巻, 18号, 11670]の報告例があり、また、発光団構造単位をもつ完全には共役していない重縮合生成物も報告されている [Macromol. Chem. Phys. 195, 2023～2037 (1994)]。しかし、これらの（共）重合体等は、十分な発光輝度が得られず、より高い発光輝度を持ち、繰り返し使用安定性に優れた有機EL素子の開発が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光輝度に優れた有機EL素子に有用な重合体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定の重合体を使用した有機EL素子が大きな発光輝度を有することを見だし、本発明に至った。すなわち、本発明の重合体の特徴は、一般式（1）～（4）のいずれかで表される繰り返し単位を有する点にある。

【0005】

【化9】



式中、 R^2 は水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、Lは発光団残基を表す。

【0009】一般式（1）において、 R^1 は、発光輝度向上の観点からメチル基が好ましい。一般式（4）において、 R^2 は、発光輝度向上の観点から炭素数4～18のアルキル基が好ましく、さらに好ましくは炭素数6～12のアルキル基、特に好ましくはオクチル基、ノニル基及びデシル基である。 R^2 中に含まれてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

【0010】R²としては、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基及びオクタデシル基等）、炭素数2～20のヒドロキシアルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシヘキシル基及び10-ヒドロキシオクタデシル基等）及び炭素数2～20のハロアルキル基（例えば、テトラフルオロアルキル基、2-クロロエチル基、2-ブロモプロピル基、パーフルオロブチレン基、2-ブロモヘキシル基、2-フルオロヘキシル基及び10-クロロオクタデシル基等）等が挙げられる。

【0011】発光団残基Lは、電位を印加することにより光を発する発光団と繰り返し単位の主鎖若しくは側鎖に結合する2価の結合基Zとを有する有機残基である。発光団としては、公知の発光材料から水素原子を除いたものが使用できる。発光材料としては、例えば、炭化水素系縮合環化合物（ピレン、フルオレン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ビニルアントラセン、ナフタレン、コロネン、ペリレン、フェナントレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン等）、炭化水素系環化合物（ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ビススチリル、シクロペンタジエン、ジフェニルエチレン等）、ヘテロ環化合物（フルオレセイン、クマリン、キサジアゾール、キサンテン、ピラジン、オキシ、キノリン、ベンゾキノリン、カルバゾール、ピラン、チオピラン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、1, 8ナフタロイミド、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾピロン、ベンゾチオフェン、オキサゾール等）及びこれらの化合物の水素原子の一部が水酸基若しくはハロゲン原子を含有してもよい炭素数1～20のアルキル基、水酸基又はハロゲン原子で置換された化合物等が挙げられる。L中に含まれてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

【0012】Zとしては、水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20（好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6）のアルキレン基、水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20（好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6）のアルキレンカルボキシル基、水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20（好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6）のアルキレンカーボネート基、水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20（好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6）のアルキレンアミノ基、エステル基、エーテル

基、カーボネート基、アミノ基及びこれらの組合せが挙げられる。これらの中で、輝度向上の観点から、水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキレン基、水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキレンカルボキシル基、水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキレンオキシ基、エステル基、エーテル基が好ましい。

【0013】Zが分子非対称の場合、非対称のいずれがL側又は繰り返し単位側になってもよい。Z中に含まれてもよいハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、2-エチルヘキシレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、ヘキサデシレン基、オクタデシレン基、イソオクタデシレン基及びエイコシレン基等）、炭素数2～20のヒドロキシアルキレン基（例えば、2-ヒドロキシプロピレン基及び10-ヒドロキシオクタデシレン基等）及び炭素数2～20のハロアルキレン基（2-クロロプロピレン基、2-クロロヘキシレン基、4-ヨードヘキシレン基及び10-クロロオクタデシレン基）等が挙げられる。

【0014】アルキレンカルボキシル基としては、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐のアルキレンカルボキシル基（例えば、メチレンカルボキシル基、エチレンカルボキシル基、プロピレンカルボキシル基、ブチレンカルボキシル基、ペンチレンカルボキシル基、ヘキシレンカルボキシル基、ヘプチレンカルボキシル基、2-エチルヘキシレンカルボキシル基、オクチレンカルボキシル基、ノニレンカルボキシル基、デシレンカルボキシル基、ドデシレンカルボキシル基、ヘキサデシレンカルボキシル基、オクタデシレンカルボキシル基、イソオクタデシレンカルボキシル基及びエイコシレンカルボキシル基等）及び炭素数2～20のハロアルキレンカルボキシル基（2-クロロプロピレンカルボキシル基、2-クロロヘキシレンカルボキシル基、4-ヨードヘキシレンカルボキシル基及び10-クロロオクタデシレンカルボキシル基）等が挙げられる。

【0015】アルキレンオキシ基としては、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐のアルキレンオキシ基（例えば、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基、ヘプチレンオキシ基、2-エチルヘキシレンオキシ基、オクチレンオキシ基、ノニレンオキシ基、デシレンオキシ基、ドデシレンオキシ基、ヘキサデシレンオキシ基、オクタデシレンオキシ基、イソオクタデシレンオキシ基及びエイコシレンオキシ基等）、炭素数2～20のヒドロキシアルキレンオキシ基（例え

ば、3-ヒドロキシプロピレンオキシ基及び10-ヒドロキソクタデシレンオキシ基等)及び炭素数2~20のハロアルキレンオキシ基(3-クロロプロピレンオキシ基、6-クロロヘキシレンオキシ基、4-ヨードヘキシレンオキシ基及び10-クロロオクタデシレンオキシ基)等が挙げられる。

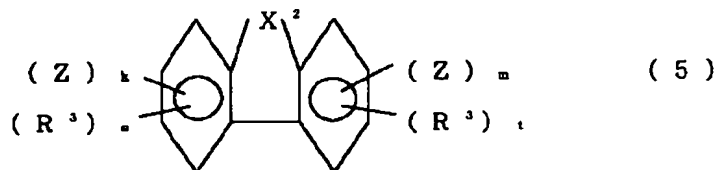
【0016】アルキレンカーボネート基としては、炭素数1~20の直鎖若しくは分岐のアルキレンカーボネート基(例えば、メチレンカーボネート基、エチレンカーボネート基、プロピレンカーボネート基、ブチレンカーボネート基、ペンチレンカーボネート基、ヘキシレンカーボネート基、ヘプチレンカーボネート基、2-エチルヘキシレンカーボネート基、オクチレンカーボネート基、ノニレンカーボネート基、デシレンカーボネート基、ドデシレンカーボネート基、ヘキサデシレンカーボネート基、オクタデシレンカーボネート基、イソオクタデシレンカーボネート基及びエイコシレンカーボネート基等)、炭素数2~20のヒドロキアルキレンカーボネート基(例えば、3-ヒドロキシプロピレンカーボネート基及び10-ヒドロキソクタデシレンカーボネート基等)及び炭素数2~20のハロアルキレンカーボネート基(3-クロロプロピレンカーボネート基、6-クロロヘキシレンカーボネート基、4-ヨードヘキシレン

カーボネート基及び10-クロロオクタデシレンカーボネート基)等が挙げられる。

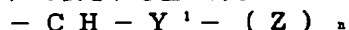
【0017】アルキレンアミノ基としては、炭素数1~20の直鎖若しくは分岐のアルキレンアミノ基(例えば、メチレンアミノ基、エチレンアミノ基、プロピレンアミノ基、ブチレンアミノ基、ペンチレンアミノ基、ヘキシレンアミノ基、ヘプチレンアミノ基、2-エチルヘキシレンアミノ基、オクチレンアミノ基、ノニレンアミノ基、デシレンアミノ基、ドデシレンアミノ基、ヘキサデシレンアミノ基、オクタデシレンアミノ基、イソオクタデシレンアミノ基及びエイコシレンアミノ基等)、アルキル(炭素数1~20)アルキレン(炭素数1~20)アミノ基(例えば、メチルメチレンアミノ基、メチルドデシレンアミノ基等)、炭素数2~20のヒドロキアルキレンアミノ基(例えば、3-ヒドロキシプロピレンアミノ基及び10-ヒドロキソクタデシレンアミノ基等)及び炭素数2~20のハロアルキレンアミノ基(3-クロロプロピレンアミノ基、6-クロロヘキシレンアミノ基、4-ヨードヘキシレンアミノ基及び10-クロロオクタデシレンアミノ基)等が挙げられる。

【0018】これらの中で、輝度向上の観点から、一般式(5)で表され発光団残基Lが好ましい。

【化13】



式中、 X^2 は一般式(6)、(7)若しくは(8)で表される基、 $-O-$ 又は $-S-$ を表すが、輝度向上の観点から、一般式(6)又は(7)で表される基が好まし



|

【0020】

【化15】



|

R^3

【0021】

【化16】



|

Zは繰り返し単位の主鎖若しくは側鎖に結合する結合基を表す。一般式(6)の Y^1 は $-NR^3-$ 、 $-N-$ 、 $-O-$ 又は $-S-$ を表し、輝度向上の観点から $-O-$ が好ましい。

い。

【0019】

【化14】

(6)

【0022】k、m、n、s及びtは、0又は1を表し、 $(k+m+n)$ は1以上である。 R^3 は、水素原子又は水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基を表す。水酸基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基は、一般式(4)と同じである。

【0023】一般式(1)で表されるビニル重合体は、(メタ)アクリロイル基又はビニルオキシ基等の重合性のビニル基を有するモノマー(例えば、フルオリル(メタ)アクリレート、アントリル(メタ)アクリレート、フルオリルビニルエーテル、アントリルビニルエーテル、フルオリルアリールエーテル及びビニルフェニルオキシアントラセン等)の重合で得ることができる。重合方法は、公知のカチオン重合、アニオン重合又はラジカル重合が利用できる。カチオン重合では、例えば硫酸等のプロトン酸、三フッ化ホウ素等のルイス酸のようなカ

チオン重合開始剤が使用できる。アニオン重合では、例えばブチリチウム又はリチウムナフトリドのようなアニオン重合開始剤が使用できる。ラジカル重合反応では、例えばAIBN（アゾイソブチロニトリル）又は過酸化ベンゾイルのようなラジカル重合開始剤が使用できる。また、重合の形態として、塊状重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合が利用できる。重合温度は、 $-10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。重合時間は、5分～30時間、好ましくは1～3時間である。モノマー及び触媒の添加方法は一括又は滴下のいずれの方法でもよい。

【0024】一般式(2)で表される繰り返し単位を有するシアニド重合体は、置換イソシアニドモノマー（例えば、フルオリルオキシエチルイソシアニド、アントリルオキシエチルイソシアニド、フルオリルオキシカルボニルエチルイソシアニド及びアントリルオキシカルボニルエチルイソシアニド等）の重合で得ることができる。重合方法は、例えば、 BF_3OEt_2 等のルイス酸あるいは金属カルボニル等を触媒としたカチオン重合、または、例えば、(S)-1-フェニルエチルアミンと $\text{Ni}(\text{CNt-Bu})_4(\text{ClO}_4)_2$ との錯体等の光学活性な開始剤を使用し重合させることができる。

【0025】一般式(3)で表される繰り返し単位を有するイソシアネート重合体は、置換イソシアネートモノマー（例えば、フルオリルオキシエチルイソシアネート及びアントラニルオキシエチルイソシアネート等）の重合で得ることができる。重合方法は、アルキルリチウム触媒等のアニオン重合が利用できる。

【0026】一般式(4)で表される繰り返し単位を有するシラン重合体は、テトラクロロシランを置換して得られる置換シランモノマー（例えば、ジクロロフェニルアントリルシラン、ジクロロメチルフルオリルシラン、ジクロロオクチルフルオリルシラン、ジクロロニルフルオリルシラン及びジクロロデシルアントリルシラン等）の重合で得ることができる。重合方法は、ナトリウム等を触媒とする縮重合が利用できる。

【0027】一般式(1)～(4)のいずれかで表される繰り返し単位を有する重合体は、発光輝度向上の観点から、主鎖の立体規則性にに基づき光学活性を有する重合体が好ましい。例えば、ビニル重合体は、Prog. Pacif. Polym. Sci., 3, 111, 1994; Macromolecules, 26, 867, 1993; Polym. Prep. Jpn., 45, 1331, 1996に記載されている重合開始剤、光学活性錯体を添加して行う不斉アニオン重合法又は不斉ラジカル重合法によって得ることができる。また、シアニド重合体では、J. Am. Chem. Soc., 114, 7926, 1992; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 35, 1554, 1996に記載されている重合開始剤、光学活性錯体を添加して行う重合

法によって得ることができる。また、イオシアネート重合体は、Polym. J., 27, 141, 1995; Polym. Prep., 37, 446, 1996に記載されている重合開始剤、光学活性錯体を添加して行う重合法によって得ることができる。シラン重合体は、J. Am. Chem. Soc., 116, 6017, 1994に記載されている重合開始剤を使用して行う重合法により得ることができる。

【0028】本発明の重合体は、①Lを含むモノマーを重合する方法と②Lを含まないモノマーを重合し重合体を得た後、Lを該重合体に導入する方法のいずれによっても製造できるが、反応率の観点から、Lを含むモノマーを重合する方法が好ましい。

【0029】Lを有するビニルモノマーは、例えば、ビニルエステル（例えば、(メタ)アクリレート等）とLを有する水酸基含有化合物（例えば、9-フルオレノール、1-アントロール、2-アントロール及び9-アントロール等）とのエステル交換反応；ビニルカルボン酸（例えば、(メタ)アクリル酸等）とLを有する水酸基含有化合物との脱水反応；Lを有する水酸基含有化合物とハロゲン化ビニル（例えば、ビニルブロマイド、ビニルクロライド及びアリルブロマイド等）とのエーテル化反応等により製造することができる。

【0030】Lを有するシアニドモノマーは、例えば、Lを有するハライド（例えば、フルオリルオキシエチルブロマイド、アントリルオキシエチルクロライド、フルオリルオキシカルボニルエチルブロマイド及びアントリルオキシカルボニルエチルブロマイド等）とシアン化銀との反応等により製造することができる。Lを有するイソシアネートモノマーは、例えば、Lを有する第1級アミン（例えば、フルオリルオキシエチルアミン及びアントラニルオキシエチルアミン等）とホスゲンの反応等より製造することができる。Lを有するジクロロシランモノマーは、例えば、ハロシラン又はアルコキシシランにグリニヤール試薬（L含有）又は有機リチウム化合物（L含有）を作用させるメタセシス等により製造することができる。また、Lを含まないモノマーを重合し重合体を得た後、Lを該重合体に導入する場合もこれらと同様な反応を用いて製造することができる。

【0031】本発明の重合体は、他のモノマーとの共重合体でもよい。他のモノマーとして、一般式(1)の場合、炭素数4～20の(メタ)アクリレート（例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヘキサデシルアクリレート及びテトラデシル(メタ)アクリレート等）、炭素数8～20のスチレン化合物（例えば、スチレン、 α -メチルスチレン及びデシルスチレン等）、炭素数3～20のアルキルビニルエーテル（メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル及びオクタデシルビニルエーテル等）、炭素数4～20のアルキルプロペニルエーテル（例えば、メチルプロベニ

ルエーテル、エチルプロペニルエーテル、オクチルプロペニルエーテル及びオクタデシルプロペニルエーテル等)及び炭素数4~20のアルキルアリルエーテル(例えば、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、オクチルアリルエーテル及びオクタデシルアリルエーテル等)等が挙げられる。

【0032】一般式(2)の場合、炭素数2~20のイソシアニド(例えば、メチルイソシアニド、エチルイソシアニド、2-エチルヘキシルイソシアニド、フェニルイソシアニド、ベンジルイソシアニド及びオクタデシルイソシアニド等)が挙げられる。一般式(3)の場合、炭素数6~20の芳香族イソシアネート(例えば、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ジフェニルメタンイソシアネート、イソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4-イソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4-イソシアナトジフェニルメタン、ナフチルイソシアネート及びトリフェニルメタンイソシアネート等)、炭素数2~18の脂肪族イソシアネート(例えば、エチルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、ウンデシルイソシアネート及び2, 2, 4-トリメチルヘキシルイソシアネート等)及び炭素数4~15の脂環式イソシアネート(例えば、イソホロンイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、メチルシクロヘキシルイソシアネート及びノルボニルイソシアネート等)等が挙げられる。一般式(4)の場合、ジメチルジクロロシラン、テトラキス(ジメチルシロキサン)、ジクロロジオクチルシラン、ジクロロジノニルシラン、ジクロロジデシルシラン及びジフェニルジクロロシラン等が挙げられる。

【0033】他のモノマーを使用する場合、他のモノマーの使用量は、重合体全体の重量に基づいて、0.1~50重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5~10重量%、特に好ましくは、1~5重量%である。本発明の重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による重量平均分子量(MW)は、1,000~100万が好ましく、成膜性の観点から10,000~100,000がさらに好ましい。分子量分布(M_w/M_n)は、1.2~2.5が好ましく、繰返し使用安定性の観点から1.2~1.5がさらに好ましい。なお、M_nは、GPCによる数平均分子量を表す。重合体中のLの含有量は、発光強度と樹脂物性のバランスの観点から、重合体の重量に基づいて、1~90重量%が好ましく、さらに好ましくは20~80重量%である。

【0034】本発明の重合体は、有機EL素子の構成材料として使用することができる。すなわち、一対の電極間と一層又は複数層の有機化合物薄膜からなる有機EL素子において、少なくとも一層として使用できる。必要に応じ、本発明の重合体に加えて公知の発光物質、発光

補助材料、正孔輸送材料若しくは電子輸送材料の1種又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0035】公知の発光物質又は発光補助材料としては、炭化水素系縮合環化合物(例えば、ピレン、フルオレン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ビニルアントラセン、ナフタレン、コロネン、ペリレン、フェナントレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン等)、炭化水素系環化合物(例えば、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ビススチリル、シクロペンタジエン、ジフェニルエチレン等)、ヘテロ環化合物(例えば、フルオレセイン、クマリン、キサジアゾール、キサントゲン、ピラジン、オキシシン、キノリン、ベンゾキノリン、カルバゾール、ピラン、チオピラン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、1,8ナフタロイミド、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾピロン、ベンゾチオフェン、オキサゾール等)及びこれらの化合物の水素原子の一部が水酸基若しくはハロゲン原子を含有してもよい炭素数1~20のアルキル基、水酸基又はハロゲン原子等で置換された化合物等が挙げられる。

【0036】正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層又は発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子輸送材料への移動を防止できる化合物を使用することができ、例えば、遷移金属(例えば、銅、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム等)を含有する金属フタロシアニン及びフタロシアニン等のフタロシアニン化合物;遷移金属(例えば、銅、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム等)を含有する金属ポルフィリン(例えば、ヘマトポルフィリン金属錯体、プロトポルフィリン金属錯体、オクタエチルポルフィリン金属錯体、テトラフェニルポルフィリン金属錯体等)、ヘマトポルフィリン、プロトポルフィリン、オクタエチルポルフィリン及びテトラフェニルポルフィリン等のポルフィリン化合物;ヘテロ単環化合物(例えば、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン等);炭素数4~30のアルケン(例えば、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン等);トリフェニルアミン化合物(例えば、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等);MW1000~10000,000の導電性高分子(例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等)等が挙げられる。

【0037】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層又は発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層又は正孔輸送材料への移動を防止できる化合物が使用でき、

例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェニルキノン、チオピランジオキsid、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フルオレニリデンメタン、アントロン等とこれらの化合物の水素原子の一部が水酸基若しくはハロゲン原子を含有してもよい炭素数1～20のアルキル基、水酸基若しくはハロゲン原子等で置換された化合物等が挙げられる。また、上記の正孔輸送材料に電子受容物質を添加、又は上記の電子輸送材料に電子供与性物質を添加することによりキャリア輸送能を増感させることもできる。

【0038】図1～3に、本発明の重合体を使用した有機EL素子の模式図の一例を示したが、これらに限られるものではない。図中、一般的に電極A(2)は陽極であり、電極B(6)は陰極である。本発明の重合体は、有機EL素子の構成材料である正孔輸送層〔(3)、以下HMと略す。〕、発光層〔(4)、以下LMと略す。〕、電子輸送層〔(5)、以下EMと略す。〕のいずれにも使用でき、HM(3)とLM(4)、LM(4)とEM(5)又はHM(3)とLM(4)とEM(5)を兼ねることもできる。

【0039】図1の例は、本発明の重合体がHM(3)とLM(4)とEM(5)を兼ねる場合の構造を示している。図2の例は、本発明の重合体がLM(4)とEM(5)を兼ねる場合の構造を示している。図3の構造は、本発明の重合体がLM(4)として使用されている構造を示している。

【0040】本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコートコーティング、ディッピング等の湿式製膜法のいずれも適応することができる。成膜性の観点から、湿式製膜法が好ましい。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホールが発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。膜厚は、通常5nm～10μm、好ましくは10nm～1μmである。

【0041】湿式製膜法の場合、各層を形成する材料を適当な溶媒に溶解又は分散させてから薄膜を形成させてもよい。溶媒としては、例えば、クロロホルム、テトラヒドロフラン及びジオキサン等が挙げられる。溶媒を使用する場合、重合体の濃度は、重合体溶液又は重合体分散液の重量に基づいて、20～95重量%が好ましく、さらに好ましくは50～90重量%である。

【0042】また、いずれの有機層においても、製膜性向上、膜のピンホール防止のために適切な樹脂(本樹脂と相溶するなら特に限定されないが、例えば、アクリル樹脂及びナイロン等のポリアミド樹脂等)や添加剤(例えば、沸点150～250℃の高沸点溶剤(N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド及びジメチルホルム

アミド等)等)を加えてもよい。

【0043】有機EL素子の陽極(電極)に使用される導電性物質としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが使用でき、例えば、炭素、アルミニウム等の典型元素金属及びバナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等の遷移金属並びにそれらの合金、ITO基板、NESA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂を用いることができる。

【0044】一方、陰極(電極)に使用される導電性材料としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが使用することができ、リチウム、マグネシウム、カルシウム、スズ、鉛等の典型元素金属及びチタン、イットリウム、ルテニウム、マンガン等の遷移金属並びにそれらの合金を用いることができる。電極の膜厚は、通常5Å～1000μm、好ましくは10Å～1μmである。

【0045】有機EL素子の基板(1)は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではなく、例えば、ガラス基板等の透明無機基板及びポリエチレン基板、ポリプロピレン基板、ポリエチレンテレフタレート基板、ポリスチレン基板、ポリフェニレン基板等の透明有機基板が使用することができる。基板の膜厚は、通常1μm～10mm、好ましくは100μm～5mm、特に好ましくは50μm～1mm、最も好ましくは10μm～500μmである。陽極、陰極及び基板は、蒸着、スパッタリング又はCVD等の方法で所定の透過性が確保できるように設定することができる。

【0046】本発明の有機EL素子は、表示装置に好適であり、例えば、壁掛けテレビ、カーナビゲーション、携帯電話、腕時計のフラットパネルディスプレイに好適である。また、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計測器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられ、その産業的価値は非常に大きい。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

<フルオレン骨格含有メタクリレートモノマー(a)の合成例> 9-フルオレノール182重量部とメタクリル酸152重量部、触媒としてテトラブトキシチタネートを0.1重量部、重合禁止剤としてヒドロキノン0.1重量部を仕込んだ後、200℃で2時間反応させた。その後、水100重量部及び水酸化ナトリウム20重量部を加え、水洗し、過剰のメタクリル酸を分液除去し、(a)210重量部を得た。生成物は¹H-NMRで同定した。

【0048】<フルオレン骨格含有ポリマー(b)の合成例>

(a) 50重量部、重合開始剤として α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を1.0重量部を仕込んだ後、60℃で24時間反応させた。反応液をメタノール中に滴下し、不溶解分を濾別し、80℃で減圧乾燥して(b)35重量部を得た。得られたポリマーのMWは45,000(ポリスチレン換算)、分子量分布(Mw/Mn)は2.3であった。

【0049】<有機EL素子の調製>洗浄したITO基板付きガラス板に、(b)をクロロホルムに溶解して、スピンコーティング法により発光層を形成して、600オングストロームの膜厚の発光体層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1,500オングストロームの膜厚の電極を形成して、図1に模式的に示した有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで約120cd/m²の発光が得られた。

【0050】実施例2

洗浄したITO基板付きガラス板に、N、N'-ジフェニル-N、N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、その上に(b)をクロロホルムに溶解して、スピンコーティング法により発光層を形成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1,500オングストロームの膜厚の電極を形成して、図2に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで約280cd/m²の発光が得られた。

【0051】実施例3

洗浄したITO基板付きガラス板に、N、N'-ジフェニル-N、N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、その上に(b)をクロロホルムに溶解して、スピンコーティング法により発光層を形成した。さらに、その上に真空蒸着法により、[2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1,3,4-オキサゾール]の膜厚200オングストロームの電子注入層を得た。その上に、スパッタ法により、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1,500オングストロームの膜厚の電極を形成して、図2に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧10Vで約410cd/m²の発光が得られた。

【0052】本実施例で示された全ての有機EL素子について、1mA/cm²で連続発光させたところ、10

00時間以上安定な発光を観測することができた。なお、本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等及び素子作製方法を限定するものではない。

【0053】比較例1

実施例1で使用した(a)をポリ(p-フェニレン)に変えた以外、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。なお、ポリ(p-フェニレン)は、Adv. Matter. 4(1992)No. 1; J. Chem. Soc. Commun. (1992)32~34頁; Polymer(1990)31巻1137頁; Physical Review B, 42巻, 18号, 11670に記載の方法によって得た。この素子は、直流電圧10Vで約35cd/m²の発光が得られた。また、1mA/cm²で連続発光させたところ、72時間で消光した(発光しなくなった)。

【0054】

【発明の効果】従来の無機化合物又は有機低分子化合物等を使用したEL素子に比べて、本発明の重合体を使用することにより極めて優れた発光効率、発光輝度及び繰り返し使用安定性を有し、軽量である有機EL素子を得ることができる。さらに、塗布法により膜形成が可能であるので製造コストを大幅に低減することができる。

【0055】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の重合体が、正孔輸送層(3)と発光層(4)と電子輸送層(5)を兼ねる場合の構造を模式的に示した断面図である。

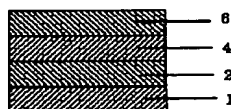
【図2】本発明の重合体が、発光層(4)と電子輸送層(5)を兼ねる場合の構造を模式的に示した断面図である。

【図3】本発明の重合体が、発光層(4)として使用される場合の構造を模式的に示した断面図である。

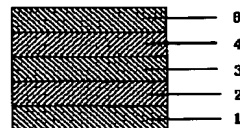
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 電極A
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 電極B

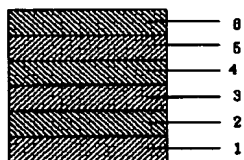
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

H05B 33/14

識別記号

F I

H05B 33/14

ターコード (参考)

B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.